



TITLE:

METALLOGRAPHIC STUDIES ON NETAL-TO-CERAMIC INTERFACE REACTION(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Hirota, Minoru

CITATION:

Hirota, Minoru. METALLOGRAPHIC STUDIES ON NETAL-TO-CERAMIC
INTERFACE REACTION. 京都大学, 1970, 工学博士

ISSUE DATE:

1970-01-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213283>

RIGHT:

氏 名	廣 田 実 ひろ たみのる
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 325 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 45 年 1 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	METALLOGRAPHIC STUDIES ON METAL-TO-CERAMIC INTERFACE REACTION

(金属とセラミックとの界面反応に関する金属組織学的研究)

論文調査委員	(主 査) 教 授 村上陽太郎	教 授 功刀雅長	教 授 足立正雄
--------	--------------------	----------	----------

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は金属とセラミックとを結合する際にその界面において起こる反応と結合部の性質に関連する諸因子を、金属組織学的に、真空気密性に関連させて研究したものであって、次の6章からなっている。

第1章は緒論で、長い間個人的技法に頼ってきた金属とセラミックとの結合が、Mo-Mn法の開発によって近代的な工業技術に変遷したいきさつについて述べ、この方面に関して従来発表されている研究結果について考察を加え、とくに基礎的研究が不足していることを強調し、より信頼性の高い結合方法を確立するためには、まず金属とセラミックとの界面反応を基礎的に解明した上で、これに影響する諸因子の挙動を明白にする必要のあることを指摘して、本研究の意義とその目的とを述べている。

第2章はメタライズ層とセラミックとの結合機構について検討した結果をまとめたもので、本研究の最も重要な成果である。従来種々の説が提唱されているが、著者は多くの実証にもとずいてそれらの諸説を批判し、次に挙げる三つの段階が起こることを明らかにしている。すなわち(1)1300°C程度の比較的低温では、界面においてメタライズ層中のMnとセラミック中の Al_2O_3 結晶とが反応し反応生成物層を形成し、メタライズ層とセラミックはこの層を媒介として結合することを、顕微鏡組織と封止強度試験の結果から示し、これを第1次結合と呼んでいる。またこの反応生成物は $MnAl_2O_4$ (マンガンスピネル)に相当することを、X線解析によって明らかにしている。(2)温度が上昇して1450°C近傍になると、上記の反応生成物は消滅し、これにかかわって界面でガラス質の溶融が起こり、溶融したガラス質はメタライズ層の入りくんだ空隙をみたすので、メタライズ層との噛み合いによって機械的にセラミックと結合することを、顕微鏡組織、X線マイクロアナライザー(EPMA)、封止強度試験などによって明らかにし、これを第2次結合と名付けている。(3)さらに温度が上って1450°C以上になると、メタライズ層中に微細に分散して生成していたガラス質が、Mo粒子と反応してその稠密化を起こすとともに塊状に発達し、メタライズ層とガラス質のさらに強固な噛み合いを生じ、封止強度は最高に達することを示し、これを第3次結合と呼んでいる。また(1)~(3)の段階を通じて、Mn, Ti, Moの挙動をEPMAによって詳細に追求してそれ

らの挙動を解明している。とくに Mn については、マンガンスピネルの結晶構造をX線的に解析して、その格子定数の変化から Mn のガラス質中への移動の様相とその役割を明白にしている。

第3章は金属とセラミックの結合に大きく影響すると考えられる諸要因について、封止強度ならびに耐熱サイクル性の二つの面から、逐一検討した結果をまとめたものである。まずペーストの組成は、Mo-Mn-Ti 系について詳細な検討を行ない、その最適範囲を決定し、その代表的組成として 82% Mo-15% Mn-3% Ti をあげている。次にペーストの粒度はメタライズ層の稠密化に大きい影響をあたえ、粒度の増大は稠密化を指数関数的におくらせることを指摘し、じゅうぶんな封止強度を得るためには少なくとも半径 1 ミクロン以下の粒度が必要であること。メタライズ層の厚さは封止強度の点からは、30~40 ミクロンまでは変化しないが、耐熱サイクル性に関しては 10 ミクロン以下に限定すべきであること。焼結温度と保持時間を結合機構と関連して検討し、温度が高い程また保持時間が長い程結合は完全になるが、1600°C をこえると封止強度はやや低下することを示し、これはガラス質の表面拡散や部分的露出によってブレージングの際の濡れ性が悪くなることから説明できること。さらにメッキとブレージングについては、その相互作用が重要な影響をもつことを明らかにし、一般的には Cu-Ag 共晶合金ブレージングの場合には Ni メッキが、Cu ブレージングの場合には Cu メッキが優れていることなどを見いだしている。

第4章では熱サイクルによって結合部の真空気密が破壊されていく過程を、ブレージング反応と関連させて追求し、リーク機構の解明を行なった結果について述べている。リークはブレージング反応と密接な関係があることを指摘し、Cu-Ag 共晶合金ブレージングでは合金中の Cu が選択的に両側の Ni メッキ層に吸収され、その結果ブレージング層内の Cu 濃度が著しく減少し、Ag に富化した固溶体となって共晶組織が消え、かわりに両側のメッキ層の界面に Cu 濃度の異常に高い帯状の領域が出現することを顕微鏡組織と EPMA によって実証し、これが潜在的なリークパスであることを確認している。また Cu ブレージングでは、ブレージングを行なうに必要な加熱温度が高いため、メタライズ層中のガラス質が再溶解して Cu と置換し、Cu がセラミックの表面に達し、Cu の蓄積によって弱化したメタライズ層とセラミックの界面がリークパスの伝播経路となることを明らかにしている。以上の結果から、Cu-Ag 共晶合金ブレージングの方が有利であることを述べ、ブレージングに新しい指針を与えている。

第5章は数カ月間の放置で真空度の劣化が現われるような、いわゆるスローリーク現象の本質を究明した結果をまとめたものである。ベネット型マススペクトロメーターを利用することを考え二種類のベネット管を試作して、一つは高感度 He リークデテクターとして使用し、他の一つはガス分析に使用している。このスローリーク現象の原因として従来から考えられていたような微小なリークは起こらないことを高感度リークデテクターで実証し、さらにコバルト外囲器の外側にメッキを施すと、メッキ層中に吸蔵された H₂ ガスの拡散放出によって真空内部のガス圧が増大することをベネット型分圧計で確認し、吸蔵水素量はメッキの際の電流密度に大きく左右され、メッキ時間の影響は少ないことを見出し、同じ厚さのメッキをするためには低電流密度で長時間のメッキを行なった方がよいことを明らかにし、いわゆるスローリーク現象の本質とその防止方法とを明らかにしている。

第6章は総括であって、以上の各章の結果をまとめたものである。

論文審査の結果の要旨

金属とセラミックの結合に関する研究は1930年頃から行なわれてきたが、基礎的分野における研究成果にはみるべきものは少なく、とくに結合機構に関しては顕著なものではなかった。この研究は金属とセラミックの結合の基本的事項を解明することを目的として、現在採用されている Mo-Mn 法について、まずメタライズ層の焼結過程におけるセラミックとの界面反応ならびにブレージング過程におけるメッキ層ないしはメタライズ層との界面反応を、顕微鏡組織試験、X線回析法ならびにX線マイクロアナライザーを用い、金属組織学的手法によって詳細に研究を行ない、それらの結果を封止強度試験や耐熱サイクル試験の結果と対比してメタライズ層とセラミックとの結合機構ならびに結合部のリークの機構を明確にし、さらに進んで結合に影響する諸因子の挙動を逐一解明し、またスローリーク現象の本質を明らかにしようとしたものである。

本論文の重要な成果を列举すれば次の各項目に集約できる。

(1) メタライズ層とセラミックとの結合機構は次の三段階からなっている。第1次結合は焼結の初期におこる機構であって、メタライズ層中の Mn とセラミック中の Al_2O_3 結晶とが反応して界面に MnAl_2O_4 (マンガンスピネル) を生成し、このスピネル層を媒介として結合が始まる。次に第2次結合は中期の反応で、温度の上昇にともなってスピネル層がガラス質中に吸収されガラス質の融点や粘度を下げ、その結果界面においてガラス質の溶融と移動とが起こり、溶融したガラス質がメタライズ層の空隙をみたし、メタライズ層とセラミックはガラス質の噛み合いによって機械的に結合される。最後に終期に起こる第3次結合においては、分散していた微細なガラス質が Mo 粒子と反応してそれらの稠密化を起こすと共に塊状に成長し、さらに強固な噛み合いを生じて、この段階で封止強度は最高に達する。したがって真の結合は第3次結合をもって完成するものであって、従来から提唱されてきた諸説はいずれも、真の結合にいたる中間過程を説明したものに過ぎないことを実証し、結合機構の全貌を明らかにしている。

(2) ペーストの組成と粒度、塗布の厚さ、焼結温度と保持時間、メッサおよびブレージングなど、結合部の性質に大きな影響を及ぼす要因を逐一検討し、それらに対する最適条件を決定した。なかでも決定的な影響を与えるペーストの組成について詳細に検討し、その代表的組成として82%Mo-15%Mn-3%Ti を決定している。

(3) 熱サイクルによって結合部の真空気密が破壊されていく機構はブレージング反応と密接な関係があることを見出し、ブレージング反応の結果、結合部に個々の弱さが内蔵され、これが潜在的なリークパスを形成していることを実証した。すなわち Cu-Ag 共晶合金ブレージングの場合には、ブレージング反応によって Cu 濃度が異常に高くなるブレージング層とメッキ層との界面が、また Cu ブレージングの場合には Cu の蓄積によって弱められたメタライズ層とセラミックとの界面が、それぞれリークパスの伝播経路となることを明らかにした。

(4) スローリーク現象の究明にベネット型の質量分析器を利用し、スローリーク現象の本質は金属とセラミックの結合部からの微小なリークによるものではなく、コバルト外囲器のメッキ中に吸蔵される H_2 ガスの拡散放出によるものであることを明らかにし、この防止方法を提案した。

以上要するに本論文は金属とセラミックとの界面に起こる反応を、金属組織学的にX線マイクロアナライザー、ベネット型質量分析器などの精細な解析手段を駆使し、またこれらと顕微鏡組織、封止強度および熱サイクルなどの試験方法とを功妙に組み合わせて研究を行ない、メタライズ層とセラミックとの結合機構、結合部のリーク機構、さらにスローリーク現象の本質を解明し、これらに影響を及ぼす諸因子の挙動を明らかにしたもので、学術上ならびに工業上貢献するところが少なくない。よって本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。